



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 1/06, 11/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02568 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03907</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juni 1998 (26.06.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 29 323.9 9. Juli 1997 (09.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AG [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOCH, Rainhardt [DE/DE]; Rybnikerstrasse 12, D-51065 Köln (DE). BERENDES, Frank [DE/DE]; Gerolsteinerstrasse 92, D-50937 Köln (DE). FOSTER, John [GB/AU]; 7 Nilee Close, Narara, NSW 2250 (AU). RAST, Hans-Georg [DE/DE]; Rommerscheider Höhe 10, D-51465 Bergisch Gladbach (DE). ENGELHARDT, Jürgen [DE/DE]; Heymannstrasse 36, D-51373 Leverkusen (DE). NEUBAUER, Jörg [DE/DE]; Haydnstrasse 4, D-29664 Walsrode (DE). KOCH, Wolfgang [DE/DE]; An der Warnau 40, D-29699 Bomlitz (DE). SZABLIKOWSKI, Klaus [DE/DE]; Claudiusstrasse 5, D-29664 Walsrode (DE).</p> <p>(74) Anwalt: HELLFELDT, Kurt; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </div> </div>		
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE DERIVATIVES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSE-DERIVATEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>According to the invention, samples of highly crystalline (>80 %) technical cellulose with a degree of polymerisation of approximately 1500 were enzymatically pre-treated with commercial endoglucanases under various conditions before being chemically converted to substituted cellulose derivatives. Said enzymatically pre-treated cellulose samples showed a significantly (up to 222 %) higher degree of substitution compared with control samples which had been pre-treated with buffer without enzymes. The increase in substitution during the chemical reaction was observed in the presence of various quantities of alkali, but decreased with reduced quantities of alkali. It was possible to significantly reduce the quantity of alkali required (by 60 %) and still obtain the same degree of substitution by using the cellulose samples which had been pre-treated with endoglucanase compared with the cellulose samples which had been pre-treated with buffer only. It was also possible to further increase the substitution of the enzymatically pre-treated cellulose samples by reducing the proportion of water in the reaction mixture used in the chemical reaction.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Proben von technischer Cellulose mit einer hohen Kristallinität (> 80 %) und einem Polymerisationsgrad von etwa 1500 wurden unter verschiedenen Bedingungen mit handelsüblichen Endoglucanasen enzymatisch vorbehandelt, bevor die chemische Umwandlung zu substituierten Cellulose-Derivaten erfolgte. Die enzymatisch vorbehandelten Cellulose-Proben zeigten eine signifikant, bis zu 222 % höhere Substitution im Vergleich zu Kontrollproben, die mit Puffer ohne Enzym behandelt worden waren. Die Erhöhung der Substitution während der chemischen Umsetzung war in Gegenwart unterschiedlicher Alkalimenge zu beobachten, verringerte sich jedoch mit abnehmenden Alkalimengen. Bei gleichem Substitutionsgrad des Cellulose-Derivats senkte die Verwendung von mit Endoglucanase vorbehandelter Cellulose gegenüber der Verwendung nur mit Puffer vorbehandelter Cellulose die erforderliche Alkalimenge signifikant um 60 %. Desweiteren gelang es, durch Reduktion des bei der chemischen Umsetzung eingesetzten Wasseranteils im Reaktionsgemisch, die Substitution enzymatisch vorbehandelter Cellulose nochmals zu erhöhen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Derivaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Derivaten unter Verwendung von mit Endoglucanasen vorbehandelter Cellulose.

5

Eine Reduktion der einzusetzenden Alkalimenge durch die Verwendung von Cellulasen in einer enzymatischen Vorbehandlungsstufe wurde von Michels und Meister beschrieben (DE 4 440 245 C1). Cellulasen sind Enzymkomplexe, in denen Enzyme mit unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten vereinigt sind: Endoglucanasen (EC 3.2.1.4), Exoglucanasen, die auch als Cellobiohydrolasen bezeichnet werden (EC 3.2.1.74, EC 3.2.1.91) und β -Glucosidasen (EC 3.2.1.21). Diese Enzymaktivitäten gemeinsam bauen Cellulose vollständig zu Glucose ab, während jede für sich allein nur Teilschritte des Abbaus katalysiert. Endoglucanasen spalten z.B. nur endogene β -1,4-glykosidischen Bindungen in den amorphen Bereichen des Polymers.

15

Überraschenderweise können auch Endoglucanasen allein in einer ähnlichen Vorbehandlungsstufe zur Reduzierung des Alkalibedarfs verwendet werden. Darüber hinaus bietet die Verwendung von Endoglucanasen im Vergleich zu Cellulasen zwei wichtige Vorteile. Erstens führt die Vorbehandlung mit Cellulasen zu einem beträchtlichen Verlust an Cellulose-Substrat zu einer deutlichen Verringerung des Polymerisationsgrads (DP-Werts) und zu einem Verlust an Cellulose-Substrat. Zweitens wird die Cellulase-Aktivität durch lösliche oligomere Abbauprodukte gehemmt, was die Möglichkeit der wiederholten Verwendung einer Cellulase-Lösung erheblich einschränkt. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten der beiden Enzyme zurückführbar.

20
25

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren, mit dem Cellulose in technisch geeigneter Qualität vor der chemischen Umwandlung zu handelsüblichen Cellulose-Derivaten mit Endoglucanasen vorbehandelt wird. Mit Hilfe dieses Vorbehandlungsverfahrens kann der Alkalisierungsgrad der Cellulose und damit auch die Menge der in den Nachbehandlungsschritten eingesetzten Chemikalien beträchtlich verringert werden. Dieses Verfahren beinhaltet die enzymatische Behandlung der Cellulose mit Endoglucanasen

30

vor Einbringung in den industriellen Herstellungsprozeß. Die auf diese Weise vorbehandelte und von der Enzymlösung getrennte Cellulose wird nachstehend als "aktiviert" bezeichnet. Die durch chemische Umwandlung von aktivierter Cellulose hergestellten Cellulose-Derivate sind vergleichbar mit den heutigen industriell hergestellten Produkten.

Erfindungsgemäß ist folgendes Verfahren:

- 10 (A) Eine bekannte Masse Cellulose wird durch Inkubation bei einer bestimmten Temperatur und über einen bestimmten Zeitraum in einem geeigneten Puffersystem mit Endoglucanase vorbehandelt.
- (B) Die vorbehandelte Cellulose wird sodann von dem Vorbehandlungsgemisch aus Puffer und Enzym getrennt.
- 15 (C) Die "aktivierte" Cellulose wird anschließend wie unter industriellen Bedingungen chemisch umgesetzt, wobei jedoch erheblich weniger Alkali erforderlich ist.
- 20 Die Bedingungen für die enzymatische Vorbehandlung in Schritt (A) können nach Belieben variiert werden. Faktoren, die einen Einfluß auf die enzymatische Vorbehandlung haben, sind:
 - (a) die Herkunft der Endoglucanasen, die aus Pilzen, Bakterien und Pflanzen, bevorzugt aus den Pilzen *Trichoderma reesei*, *Humicola insolens* und Bakterien der Genera *Bacillus*, *Cellulomonas*, *Sporocytophaga*, *Cytophaga*, *Clostridium* stammen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Denimax Ultra L® (Novo Nordisk).
 - 25
 - 30 (b) Pufferkonzentration von 1 bis 1000 mM, bevorzugter Bereich 10 bis 100 mM, besonders bevorzugter Bereich 50 mM Natriumacetat bzw. Kaliumphosphat je

nach erforderlichem Pufferbereich. Erfindungsgemäß sind auch andere Puffer oder Puffer-Lösungsmittelgemische.

- 5 (c) pH-Wert des Puffers im Bereich pH 1 bis pH 13, bevorzugter Bereich pH 4 bis pH 10, besonders bevorzugter Bereich pH 5 bis pH 7,5.
- (d) Verhältnis von Cellulose-Masse zu Puffervolumen zwischen 1 g zu 0,5 ml und 1 g zu 1000 ml, bevorzugt zwischen 1 g zu 5 ml und 1 g zu 100 ml, besonders bevorzugt zwischen 1 g zu 10 ml und 1 g zu 30 ml.
- 10 (e) Verhältnis von Enzymmasse zu Cellulosemasse 0,01 bis 50 %, bevorzugter Bereich 1 bis 30 % besonders bevorzugter Bereich 3 bis 12 %.
- (f) Inkubationstemperatur von 0 bis 100°C, bevorzugter Bereich 20 bis 80°C, besonders bevorzugter Bereich 50 bis 60°C.
- 15 (g) Inkubationszeit von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen, bevorzugter Bereich 1 bis 24 Stunden, besonders bevorzugter Bereich 2 bis 3 Stunden.
- 20 (h) Schütteln bzw. Rühren des Inkubationsgemischs mit 1 bis 10.000 UpM, bevorzugter Bereich 10 bis 2000 UpM, besonders bevorzugter Bereich 200 bis 300 UpM.

Die Beeinflussung der Enzymwirkung durch diese Faktoren ist an sich bekannt.

25 Darüber hinaus ist nachgewiesen, daß die aus verschiedenen Arten gewonnenen cellulolytischen Enzyme unterschiedliche Affinitäts- und Aktivitätsgrade aufweisen. Die Änderung dieser Faktoren im Vorbehandlungsverfahren wird daher Einfluß auf die Aktivierung der Cellulose haben. Dies führt wiederum zu Änderungen im Substitutionsgrad der chemisch umgesetzten Cellulose-Derivate.

30

Die Auswirkungen der enzymatischen Vorbehandlung auf die Substitutionswerte von chemisch umgesetzter Cellulose können auf zweierlei Weise gezeigt werden. Erstens

weist die enzymatisch vorbehandelte Cellulose gegenüber unbehandelten Kontrollen signifikant höhere Werte für die Molekularsubstitution (MS) auf. Zweitens war die Menge des für die chemischen Umwandlungsreaktionen erforderlichen Alkalis bei Verwendung von vorbehandelter Cellulose signifikant geringer. Die Erfindung hat
5 daher den Vorteil, die für den Umwandlungsprozeß erforderliche Alkalimenge zu reduzieren und dennoch das gleiche Endprodukt zu liefern. Darüber hinaus bietet die Verwendung von Endoglucanasen in der Vorbehandlungsstufe gegenüber Cellulasen zwei wichtige Vorteile:

10 In den Abbildungen werden folgende Zusammenhänge gezeigt:

Die Vorbehandlung mit Cellulase® führte zu einem signifikanten Materialverlust, der an einer Gewichtsabnahme und an der Verringerung des DP-Werts zu erkennen war. Die untersuchten Endoglucanasen zeigten hingegen nur einen vernachlässigbaren Verlust an Cellulose (Abb. 1 und 3). Der Materialverlust war auf den Abbau der Cellulose
15 zu löslichen Monomer- und Oligomerprodukten in Schritt (A), einen Verlust an Feinstpartikeln bei der Trennung in Schritt (B) und einen Verlust an Material bei der Überführung in die chemischen Reaktionsgefäße bei (B/C) zurückführen. Nach 20 Stunden Inkubation bei einer Temperatur von 36°C und einem Puffer-pH von 5 zeigte
20 die untersuchte Cellulose je nach Enzymkonzentration einen allmählichen Materialverlust von bis zu 19 % des Ausgangsgewichts.

Im Gegensatz dazu verursachten die Endoglucanasen einen vernachlässigbaren Gewichtsverlust (Abb. 1). Die Inkubation von Cellulose mit einer Cellulase®-Konzentration von 2 % (w/w Enzym- zu Cellulosegewicht) bei optimalen Bedingungen,
25 d.h. pH 5,5 und 50°C, ergab ebenfalls einen allmählichen Materialverlust von etwa 6 % nach 180 Minuten Inkubationszeit. Cellulose-Proben mit einer Konzentration von 6 % bzw. 15 % (v/w - Enzymvolumen zu Cellulosegewicht) der Endoglucanase Denimax Ultra L® zeigten nach der gleichen Inkubationszeit bei einem optimalen pH
30 von 7 und einer Temperatur von 60°C einen vernachlässigbaren Materialverlust. Eine Konzentration von 6 % Cellusoft Ultra L® ergab nach 90 Minuten bei pH 5,5 und

50°C einen vernachlässigbaren Materialverlust; danach kam es zu einem fast exponentiellen Verlust an Cellulosematerial bis zu etwa 5 % nach 180 Minuten (Abb. 3).

Die Cellulase-Aktivität wird durch die löslichen oligomeren Abbauprodukte gehemmt. Folglich ist die Verwendung des Puffer-/Cellulase-Gemischs nach Trennung der vorbehandelten Cellulose in Schritt (B) eingeschränkt. Das Fehlen von gelösten Abbauprodukten und ihrer Hemmwirkung auf die Endoglucanasen bedeutet, daß das Puffer-/Endoglucanase-Gemisch ohne weiteres zur Vorbehandlung weiterer Cellulose-Proben wiederverwendet werden kann, wodurch die Materialkosten gesenkt werden. Neben dem Nachweis der Abbaupaktivität der in den nachstehenden Beispielen verwendeten Enzyme sind diese Kurven auch wesentlich für die Berechnung von normalisierten vorbehandelten Probengewichte. Auf diese Weise lagen nach der Vorbehandlung die gleichen äquivalenten Trockengewichte an Cellulose-Material für jede Probe vor und wurden den gleichen chemischen Umwandlungsbedingungen ausgesetzt.

Abb. 2 zeigt die Veränderungen im Polymerisationsgrad (DP) für mit verschiedenen Konzentrationen von Cellulase und Endoglucanasen gemäß der Beschreibung zu Abb. 1 vorbehandelte Cellulose-Proben. Der Polymerisationsgrad nahm mit zunehmender Enzymkonzentration ab, so daß maximale Unterschiede von etwa 13 % und 15 % für mit Denimax Ultra L[®] bzw. Cellulase[®] vorbehandelte Proben ermittelt wurden. Die Cellusoft Ultra L[®]-Proben zeigten eine etwas höhere Endo-Aktivität mit einer 20 %igen Verringerung gegenüber den Proben ohne enzymatische Vorbehandlung. Ein ähnlicher Trend wurde für die unter optimalen Bedingungen vorbehandelten Proben beobachtet (Abb. 4). In diesen Fällen fiel die Abnahme des Polymerisationsgrades mit jeweils weniger als 10 % nicht geringer aus.

Die enzymatische Vorbehandlung der Cellulose hatte eine deutliche Auswirkung auf den Substitutionsgrad der Cellulosederivate, die mit Propylenoxid im alkalischen Milieu zu Hydroxypropylcellulose (HPC) verethert wurden (Abb. 5). Während eine Inkubation nur in Puffer (Enzymanteil = 0 %) zu Substitutionsgraden zwischen 0,4 und 0,5 Mol-% erreicht werden. Dabei zeigten die Endoglucanasen (Denimax Ultra L[®] und Cellusoft Ultra L[®]) die gleiche Wirksamkeit wie die Cellulase. Die Verände-

rung der Substitution in Abhängigkeit von der Enzymkonzentration war bei allen getesteten Enzymen durch das Auftreten von Optima gekennzeichnet.

Abb. 6 zeigt die Auswirkungen von Alkali auf die Substitutionswerte der Cellulose-
5 derivate nach der chemischen Umsetzung. Steigende Mengen NaOH ergaben bei nur
mit Puffer vorbehandelter Cellulose maximale MS-Werte von 1,1 Mol-%. Durch eine
Vorbehandlung mit der Endoglucanase Denimax ultra L konnten MS-Werte von bis
zu 2 Mol-% erreicht werden. Am deutlichsten trat der Effekt der enzymatischen
Akitiveringung nach einer chemischen Umsetzung in Gegenwart von 1,2 bis 1,6 g NaOH
10 pro g Cellulose hervor. Denimax Ultra L wurde mit 15 % v/w eingesetzt und die Um-
setzung erfolgte bei 200 UpM. Unter diesen Bedingungen wurden zur Herstellung
von HPC mit einen Substitutionsgrad von 1,0 nach enzymatischer Vorbehandlung ca.
28 % weniger NaOH benötigt.

15 Der Substitutionsgrad kann bei den Proben mit enzymatisch vorbehandelter Cellulose
als Substrat durch eine Verringerung des Wassergehalts im Reaktionsgemisch noch
weiter gesteigert werden. Cellulose-Proben wurden durch Inkubieren über 2 Stunden
bei 60°C unter starkem Schütteln (200 UpM) in Wasser, Puffer und Puffer mit Enzym
vorbehandelt (Abb. 7). Nach dem Inkubieren wurden die Proben unter leichtem Druck
20 filtriert. Die Wasserretentionswerte für die Cellulose-Proben variierten je nach Fil-
trationsdauer und -druck. Die relativen Wasserretentionswerte zwischen den verschie-
denen Behandlungsverfahren blieben jedoch gleich. Dies zeigt, daß bei den hier
gewählten Versuchsbedingungen die enzymatische Vorbehandlung zwar die Cellu-
losestruktur ändert, jedoch keine signifikante Änderung des Wasserrückhaltever-
mögens bewirkt. Die chemische Umwandlung dieser so vorbehandelten Proben zeigte
25 jedoch deutliche Unterschiede im molaren Substitutionsgrad ihrer Derivate. Die aus
enzymatisch vorbehandelter Cellulose hergestellten Derivate wiesen bis zu 91 %
höhere Substitutionsgrade gegenüber nicht enzymatisch behandelter Cellulose-Proben
auf. Durch Optimierung des Wassergehalts im Reaktionsgemisch konnte diese
30 Erhöhung signifikant auf 161 % gesteigert werden.

Abb. 7 zeigt auch den Einfluß des an der Reaktion beteiligten Wassers auf die Derivatsynthese. Bei durch Inkubation in Wasser vorbehandelten Cellulose-Proben wiesen die synthetisierten Derivate eine maximale Molekularsubstitution von 0,8 mit einem Wassergehalt von 3,1 g pro 1g Cellulose auf. Mit Puffer vorbehandelte Proben
5 besaßen ein ähnliches Wassergehalts-Optimum mit einer geringfügig höheren Molekularsubstitution von etwa 0,88. Mit abnehmendem Wassergehalt zeigten die mit Puffer vorbehandelten Proben zunehmend höhere MS-Werte als mit Wasser behandelte Proben. Im Gegensatz dazu wiesen aus enzymatisch vorbehandelten Proben synthetisierte Derivate bei allen untersuchten Wassergehalten höhere MS-
10 Werte auf, mit einem maximalen MS-Wert von 2,35 bei 1,45 g Wasser pro 1g Cellulose. Somit erforderten die als Substrate für die chemische Umwandlung verwendeten enzymatisch vorbehandelten Cellulose-Proben etwa 47 % weniger Wasser, um gegenüber nicht enzymatisch behandelten Proben einen um 161 % höheren maximalen MS-Wert zu erreichen.

15

Beschreibung der Abbildungen

Abb. 1 **Materialverlust an Cellulose durch Einwirkung handelsüblicher cellulolytischer Enzyme.** Cellulase® von Merck (●), Endoglucanasen
20 - Denimax Ultra L® (□) und Cellusoft Ultra L® (▽) von Novo Nordisk. 1,5 g-Proben Linters Temming T 500 wurden bei 36°C geschüttelt (200 UpM) und 20 Stunden lang mit verschiedenen Enzymkonzentrationen inkubiert. Die Cellulase®- und Cellusoft Ultra L®-Proben wurden in 50 mM Natriumacetatpuffer mit einem pH-Wert von
25 5 und die Denimax Ultra L®-Proben in 50 mM Kaliumphosphatpuffer mit einem pH-Wert von 7,1 inkubiert. Nach der Inkubation wurden die Proben in einem Eisbad gekühlt, filtriert und unter leichtem Druck gewaschen. Die Naßgewichte des vorbehandelten Cellulosematerials wurden gemessen und die Proben in einem Vakuumofen bei 65°C über
30 24 Stunden getrocknet. Vor der Bestimmung der Trockengewichte wurden die Proben auf Raumtemperaturabgekühlt. Die Materialverluste wurden als Prozentsatz der Ausgangsgewichte angegeben.

- 5 **Abb. 2 Veränderung des Polymerisationsgrads der Cellulose durch Einwirkung handelsüblicher cellulolytischer Enzyme.** Cellulose-Proben wurden in Gegenwart verschiedener Konzentrationen der Enzyme Cellulase® (●), Denimax Ultra L® (□) und Cellusoft Ultra L® (▽) gemäß Abb. 1 abgebaut, analysiert und es wurden ihre jeweiligen Polymerisationsgrade bestimmt.
- 10 **Abb. 3 Zeitlicher Verlauf des Materialverlusts an Cellulose.** Cellulase® (●), Denimax Ultra L® (□ und ○) und Cellusoft Ultra L® (▽). 1,5 g-Proben Baumwollcellulose von Wolff Walsrode wurden bei 50°C geschüttelt (200 UpM) und mit 2 % (w/w, Enzym- zu Cellulosegewicht) Cellulase® in 50 mM Natriumacetatpuffer mit einem pH-Wert von 5,5 inkubiert. 1,5 g-Cellulose-Proben wurden unter gleichen Bedingungen mit 6 % (v/w Enzymvolumen zu Cellulosegewicht) Cellusoft Ultra L® inkubiert. Weitere 1,5 g-Cellulose-Proben wurden bei 60°C geschüttelt (200 UpM) mit 6 % (□) bzw. 15 % (v/w) (○) Denimax Ultra L® in 50 mM Kaliumphosphatpuffer mit einem pH-Wert von 7,0 inkubiert. Die Proben wurden in regelmäßigen zeitlichen Abständen entnommen und ihre Naß- und Trockengewichte gemäß Abb. 1 bestimmt. Die Materialverluste wurden als Prozentsatz der Ausgangsgewichte angegeben.
- 20 **Abb. 4 Zeitlicher Verlauf der Änderung des Polymerisationsgrads der Cellulose.** Cellulose-Proben wurden in Gegenwart verschiedener Konzentrationen der Enzyme Cellulase® (●), Denimax Ultra L® (□) und Cellusoft Ultra L® (▽) gemäß Abb. 3 abgebaut, analysiert und es wurden ihre jeweiligen Polymerisationsgrade bestimmt.
- 25 **Abb. 5 Änderung des Substitutionsgrads enzymatisch vorbehandelter Cellulose-Derivate in Abhängigkeit der Enzymkonzentration.** Die
- 30

Cellulose-Proben wurden vor der chemischen Umwandlung mit Puffer und verschiedenen Enzymkonzentrationen vorbehandelt. Die Enzymvorbehandlung der Proben mit (a) Cellulase® (●), (b) Cellusoft Ultra L® (▽) und (c) Denimax Ultra L® (□) erfolgte gemäß der Beschreibung zu Abb. 1. Vorbehandelte Cellulose-Proben mit einem Gewicht von je 5 g und mit Wasserretentionswerten von 2 g/g wurden sodann durch Inkubation bei 80°C unter Schütteln bei 50 UpM über 3 Stunden in Anwesenheit von 50 ml eines Gemischs aus Dioxan und Wasser (9:1) bei einem Molverhältnis von Cellulose zu Propylenoxid von 1:5 und einem Molverhältnis von Cellulose zu 50 % Natriumhydroxid von 1:1,5 chemisch umgesetzt. Der Substitutionsgrad des Produkts wurde mittels Festkörper-NMR bestimmt.

Abb. 6 **Änderung des Substitutionsgrads enzymatisch vorbehandelter Cellulose-Derivate in Abhängigkeit des Alkalikonzentration.** Cellulose-Proben wurden mit Kaliumphosphatpuffer (⊙) bzw. einer Konzentration von 15 % (v/w) Denimax Ultra L® (□) gemäß der Beschreibung zu Abb. 2 vorbehandelt. Die vorbehandelten Proben mit einem Gewicht von je 5 g und mit Wasserretentionswerten von 2 g/g wurden gemäß der Beschreibung zu Abb. 5 chemisch umgesetzt, mit der Ausnahme, daß vor und während der chemischen Umwandlung mit 200 UpM geschüttelt wurde.

Abb. 7 **Maximierung der Substitution enzymatisch vorbehandelter Cellulose-Derivate durch Optimierung des Wassergehalts.** Durch Vorquellung in Wasser (*) vorbehandelte Cellulose, mit Puffer (⊙) vorbehandelte Cellulose und mit Denimax Ultra L® (□) von Novo Nordisk vorbehandelte Cellulose. 5 g-Proben Linters Temming 500 wurden bei 60°C geschüttelt (200 UpM) und 2 Stunden lang in Kaliumphosphatpuffer (50 mM, pH 7) mit und ohne 6 % (v/w - Enzymvolumen zu Cellulosegewicht) Denimax Ultra L® Endoglucanase inkubiert. Mit

Wasser vorbehandelte Proben wurden unter den gleichen Bedingungen nur in Wasser inkubiert. Nach der Inkubation wurden die Cellulose-Proben von dem Gemisch getrennt und der chemischen Umwandlung gemäß der Beschreibung Abb. 5 unterzogen.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Enzymatische Vorbehandlung - Änderung der Enzymkonzentration.
Die in Abb. 1 gezeigten Abbaukurven wurden verwendet, um die Ausgangsgewichte der zur Herstellung von 5 g vorbehandeltem aktiviertem Cellulose-Substrat erforderlichen Cellulose zu berechnen. Proben technischer Baumwollcellulose mit einer hohen Kristallinität ($> 80\%$) und einem Polymerisationsgrad von etwa 1500 wurden bei
10 36°C unter verstärktem Schütteln (200 UpM) 20 Stunden lang in einem geeigneten Puffer mit einem Verhältnis von Cellulose zu Puffer von 1 g zu 15 ml in Anwesenheit von verschiedenen Enzymkonzentrationen inkubiert. Die Proben wurden in 50 mM Natriumacetatpuffer bei pH 5 mit Cellusoft Ultra L[®]-Konzentrationen von 0 bis 15 % (v/w) inkubiert. Proben mit gleichen Konzentrationen von Denimax Ultra L[®] wurden
15 in 50 mM Kaliumphosphatpuffer bei pH 7,1 inkubiert. Nach der Inkubation wurden die Proben in einem Eisbad abgekühlt, filtriert und unter leichtem Druck mit einem Büchner-Trichter Nr. 4 gewaschen. Die vorbehandelten Proben mit äquivalenten Trockengewichten von 5 g und Wasserretentionswerten von 2 g/g Cellulose wurden sodann in Glasreaktionsgefäße überführt und dem in nachstehendem Beispiel 2
20 beschriebenen chemischen Umwandlungsverfahren unterzogen. Alle Stufen des Vorbehandlungsverfahrens wurden gravimetrisch untersucht und zeigten eine vollständige Überführung des Materials in die chemische Umwandlungsstufe.

Beispiel 2

- 25 Herstellung von Hydroxypropylcellulose (HPC).
50 ml einer Lösung aus Dioxan und Wasser (9:1) wurden zu den mit Endoglucanase vorbehandelten Cellulose-Proben aus Beispiel 1 zugegeben. Diesen Mischungen wurden 50 %iges Natriumhydroxid und 100 %iges Propylenoxid in Molverhältnissen von
30 1:1,5 bzw. 1:5 für Cellulose zu Substanz zugesetzt und der Inhalt durch leichtes Schwenken vermischt. Sodann wurden die Proben unter Druck durch Reaktion bei 80°C über 3 Stunden unter leichtem Schütteln (50 UpM) umgesetzt. Die umgesetzten

Proben wurden herausgenommen und 5 Minuten lang abkühlen gelassen. Das katalytische Alkali wurde durch Zugabe von 100 % Essigsäure in einem Molverhältnis von 1:1 neutralisiert. Die flüchtigen Inhaltsstoffe wurden durch Abstellen der Reaktionsgefäße in einem leichten Luftstrom in einem Abzug über 15 Stunden entfernt. Danach wurde die HPC durch starkes Mischen mit 200 ml destilliertem Wasser und Dialyse (MWCO 1000) des Gemisches über 5 Stunden unter fließendem destilliertem Wasser und anschließend über 15 Stunden in einem 2,5 Liter fassendem Wasserbad destilliertem Wasser bei 4°C gereinigt. Die durch Dialyse gereinigten Proben wurden sodann in Abdampfschalen unter staubfreien Bedingungen bei 70°C in einem kontinuierlichen Niederdruckstrom getrocknet. Die getrockneten HPC-Proben wurden anschließend durch Zermahlen bei tiefen Temperaturen zerkleinert und mittels Festkörper-NMR analysiert. Alle Stufen des Verfahrens wurden gravimetrisch untersucht und zeigten eine vollständige Überführung des Materials in die jeweils nachfolgende Verfahrensstufe. Die NMR-Ergebnisse wurden quantitativ zur Berechnung der Molekularsubstitution (MS) und qualitativ zur Bestätigung der Reinheit der HPC verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 gezeigt und nachstehend zusammengefaßt.

Probe	Opt.Konz. (%)	Mat.-verl. (%)	DP	DP (%)	MS	MS (%)
Natriumacetatpuffer, pH 5	-	0	1475	100	0,41	100
Kaliumphosphatpuffer, pH 7	-	0	1470	100	0,50	100
Cellulase [®]	4,0	9	1300	88,1	1,50	366
Endoglucanase-Cellusoft Ultra L [®]	6,6	0	1220	82,7	1,32	322
Endoglucanase - Denimax Ultra L [®]	7,0	0	1360	92,5	1,05	201

20 Vergleichsbeispiele

Für die Beispiele 1 und 2 wurden nur mit Puffer und ohne Enzym vorbehandelte Kontrollen verwendet. Darüber hinaus wurde in einem Vergleich auch eine kommerziell erhältliche Cellulase der Firma Merck untersucht. In diesem Fall wurden die Cellulose-Proben durch Inkubation bei 36°C und 200 UpM über 20 Stunden in 50 mM

Natriumacetatpuffer (pH 5) mit Cellulase®-Konzentrationen von 0 bis 15 % (w/w) vorbehandelt.

Beispiel 3

5

Enzymatische Vorbehandlung - Optimale Bedingungen.

Die in Abb. 3 gezeigten Abbaukurven wurden verwendet, um die erforderlichen Ausgangsgewichte zur Herstellung von vorbehandelten aktivierten Cellulose-Proben mit äquivalenten Trockengewichten von 5 g zu berechnen. Proben technischer Baumwollcellulose mit einer hohen Kristallinität (>80 %) und einem Polymerisationsgrad von etwa 1500 wurden bei 50°C unter starkem Schütteln (200 UpM) 2 Stunden lang in 50 mM Natriumacetatpuffer bei pH 5,5 mit einem Verhältnis von Cellulose zu Puffer von 1 g zu 15 ml in Anwesenheit einer Konzentration von 6 % (v/w) Cellusoft Ultra L® inkubiert. Proben mit Konzentrationen von 6 % und 15 % (v/w) Denimax Ultra L® wurden bei 60°C und 200 UpM über 2 Stunden in 50 mM Kalium phosphatpuffer bei pH 7,0 inkubiert. Nach der Inkubation wurden die Proben in einem Eisbad abgekühlt, filtriert und unter leichtem Druck mit einem Büchner-Trichter Nr. 4 gewaschen. Die vorbehandelten Proben mit äquivalenten Trockengewichten von 5 g und Wasserretentionswerten von etwa 2 g/g wurden anschließend dem in den nachstehenden Beispielen 4 und 5 beschriebenen chemischen Umwandlungsverfahren unterzogen. Alle Stufen des Vorbehandlungsverfahrens wurden gravimetrisch untersucht und zeigten eine vollständige Überführung des Materials in die chemische Umwandlungsstufe.

25 Beispiel 4

Herstellung von Hydroxypropylcellulose (HPC).

Die mit 6 % (v/w) Denimax Ultra L® vorbehandelte Cellulose aus Beispiel 3 wurde dem in Beispiel 2 beschriebenen chemischen Umwandlungsverfahren unterzogen, jedoch mit einer wichtigen Ausnahme: 50 % Natriumhydroxid wurde in variablen Molverhältnissen für Cellulose zu Alkali von 1:0 bis 1:2,0 zugegeben. Danach wurde

30

die HPC gemäß Beispiel 2 gereinigt und mittels NMR untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 gezeigt.

Beispiel 5

5

Herstellung von Hydroxypropylcellulose (HPC).

Die mit 15 % (v/w) Denimax Ultra L[®] vorbehandelte Cellulose aus Beispiel 3 wurde dem in Beispiel 4 beschriebenen chemischen Umwandlungsverfahren unterzogen, jedoch mit einer wichtigen Ausnahme: Die Schüttelgeschwindigkeit während der chem. Umwandlung wurde auf 200 UpM erhöht. Danach wurde die HPC gemäß Beispiel 2 gereinigt und mittels NMR untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 gezeigt.

Für die Beispiele 3, 4 und 5 wurden nur mit Puffer und ohne Enzym vorbehandelte Kontrollen verwendet. Darüber hinaus lieferte ein Molverhältnis von 1:0 für Cellulose zu Natriumhydroxid bei der chemischen Umwandlung Kontrollen für die erforderliche katalytische Alkalimenge.

Beispiel 6

20 5 g-Proben technischer Baumwollcellulose (>80 %, Polymerisationsgrad 1600) von Wolff Walsrode wurden bei 60°C unter verstärktem Schütteln (200 UpM) 2 Stunden lang in Puffer (pH 7, 50 mM) und in Puffer mit 15 % (v/w - Enzymvolumen zu Cellulosegewicht) der Endoglucanase Denimax Ultra L[®] (Novo Nordisk) inkubiert. Nach der Inkubation wurden die Cellulose-Proben in einem Eisbad abgekühlt und unter leichtem Druck filtriert. Anschließend wurden die Naßgewichte der Proben gemessen und die Wasserretentionswerte berechnet.

Sodann wurden die Proben durch Reaktion bei 80°C über 3 Stunden unter Schütteln bei 200 UpM in Anwesenheit von 30 ml eines Gemischs aus Dioxan und Wasser (9:1) zusammen mit Propylenoxid und Natriumhydroxid (50 %) in Molverhältnissen von Cellulose zu Reaktionspartner von 1:5 bzw. 1:1.5 zu Hydroxypropylcellulose (HPC) umgesetzt. Nach der Reaktion und anschließendem Abkühlen wurden die Proben

durch Mischen mit Essigsäure (100 %) in einem Molverhältnis von Säure zu Alkali 1:1 neutralisiert. Die verdampfenden Reaktionspartner wurden durch Abstellen in einem leichten Luftstrom über etwa 15 Stunden entfernt. Danach folgte ein Reinigen der HPC durch Zumischen von 200 ml destilliertem Wasser und anschließende Dialyse (Dialyseschläuche MWCO 1000, Fa. Serva), zuerst mit einem kontinuierlichen Wasserstrom über 5 Stunden und dann in 5 Liter über 16 Stunden bei 4°C. Die gereinigten Proben wurden in Abdampfschalen unter reduziertem Druck bei 70°C über 20 Stunden getrocknet. Anschließend wurden die HPC-Proben durch Zermahlen bei tiefen Temperaturen zerkleinert, ehe die MS-Werte durch Festkörper-NMR bestimmt wurden. Alle Stufen des Verfahrens wurden gravimetrisch untersucht und zeigten eine vollständige Überführung des Materials in die jeweils nachfolgende Verfahrensstufe. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Beispiel 7

Cellulose-Proben wurden durch Inkubieren in Wasser, Puffer oder Puffer mit 6 % (v/w) Denimax Ultra L[®] gemäß Beschreibung in Beispiel 6 vorbehandelt. Vor der chemischen Umwandlung wurde den Reaktionsgemischen destilliertes Wasser in unterschiedlichen Mengen zugesetzt. Danach wurde HPC gemäß Beispiel 6 hergestellt, gereinigt und analysiert. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle und in Abb. 7 gezeigt.

Veränderung der Bedingungen	Puffer	6 % Denimax Ultra L [®]	15 % Denimax Ultra L [®]	Zunahme	Beispiel
	MS-Werte				
1) Chemische Umwandlung unter Schütteln mit 200 UpM 2) Wassergehalt 1,7 g/g Cellulose	0,93	-	1,79	91 %	2
1) Chemische Umwandlung unter Schütteln mit 200 UpM Optimaler Wassergehalt	0,90	2,35	-	161 %	3

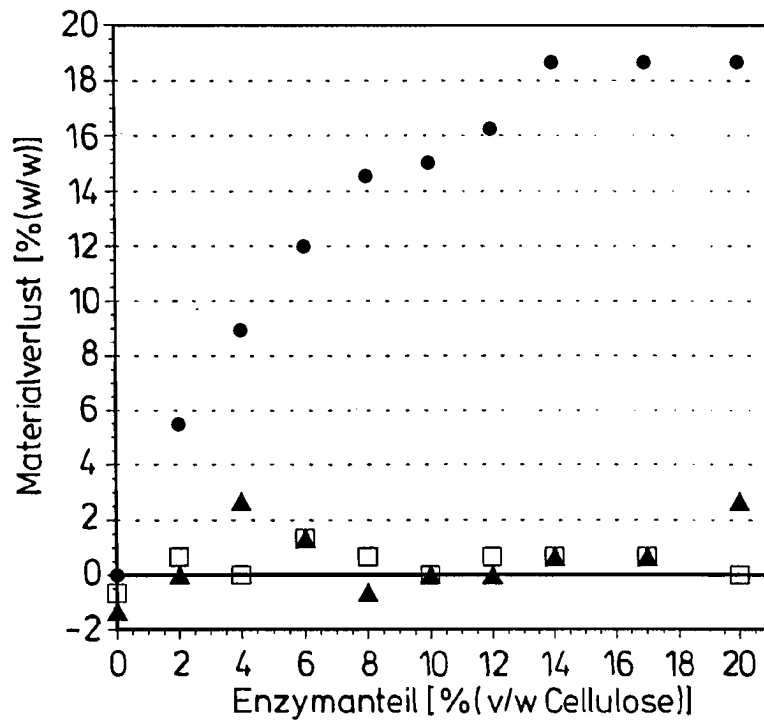
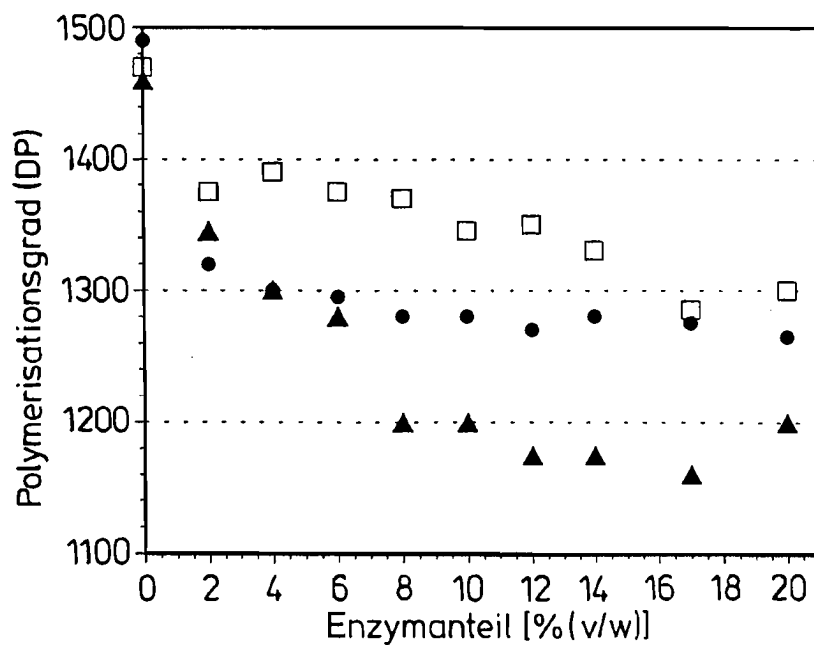
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcellulose-Ethern aus der Reaktion von Alkenoxiden und aktivierter Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose wie folgt vorbehandelt wird:
 - a) Inkubation in einer Pufferlösung oder Wasser oder einem Lösungsmittel-Puffer- bzw. Wassergemisch und Endoglucanase,
 - b) Trennung der mit Endoglucanase vorbehandelten Cellulose von dem Puffer- oder Wasser- oder Lösungsmittel-Puffer- bzw. Wassergemisch,
 - c) Umsetzung der aktivierten Cellulose zu substituierten Cellulose-Derivaten durch Reaktion mit Alkenoxiden in Anwesenheit von katalytischem Alkali.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aus Pilzen, Bakterien und Pflanzen, bevorzugt aus den Pilzen *Trichoderma reesei*, *Humicola insolens* und Bakterien der Genera *Bacillus*, *Cellulomonas*, *Sporocytophaga*, *Cytophaga*, *Clostridium* oder Denimax Ultra L[®] verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Inkubation bei einer Temperatur zwischen 0°C und 100°C, bevorzugt zwischen 10°C und 80°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 60°C über 0,1 bis 24 Stunden, bevorzugt über 0,5 bis 15 Stunden, besonders bevorzugt über 2 bis 5 Stunden durchgeführt wird. .
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Inkubation in Wasser oder Puffer oder in einem Lösungsmittel-Puffer bzw. Wassergemisch mit einer Puffer-Konzentration in der wässrigen Phase zwischen 0 und 1000 mM, bevorzugt zwischen 10 bis 100 mM, besonders bevorzugt bei 50 mM und einem pH-Wert zwischen 1 und 13, bevorzugt

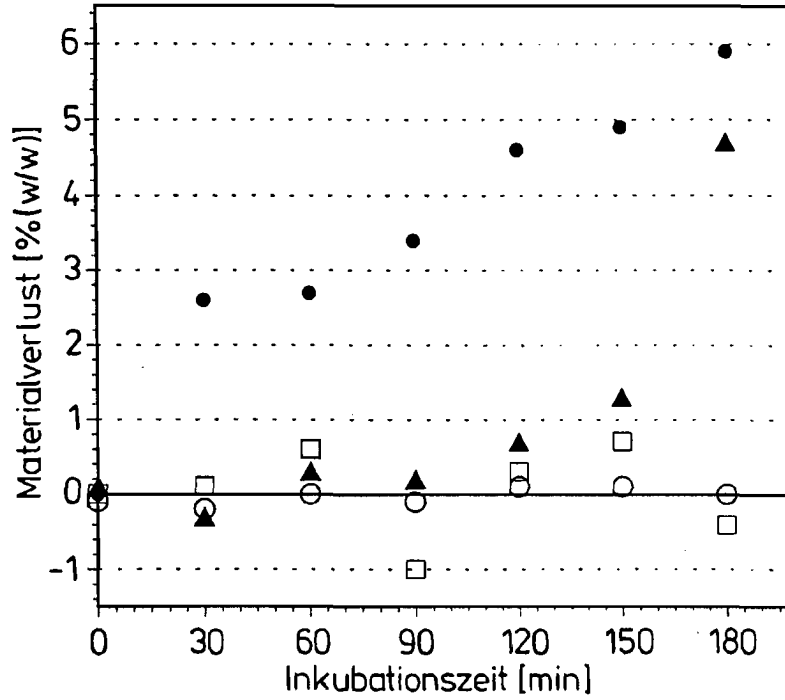
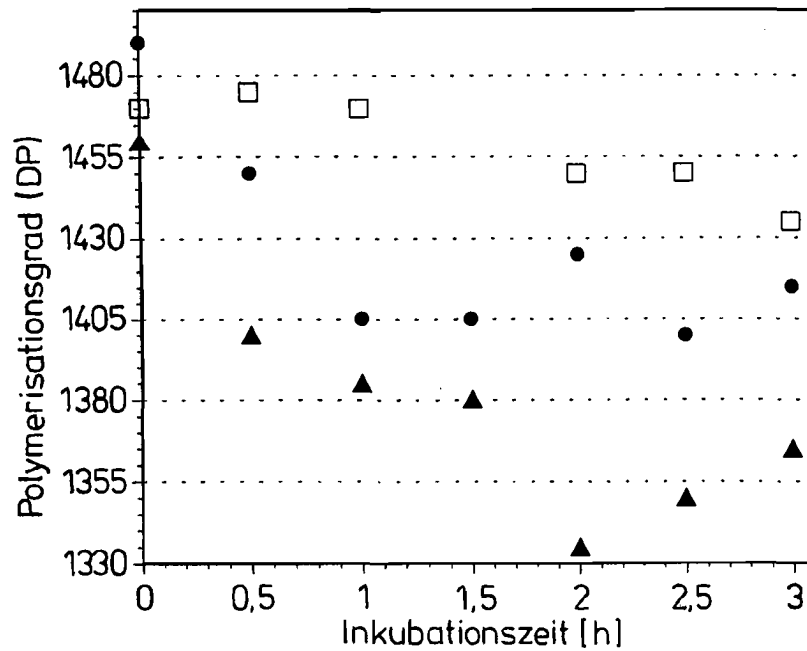
zwischen 2 und 10, besonders bevorzugt zwischen 5 und 7,5 durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
5 die Inkubation mit Endoglucanase-Enzym in einer Konzentration von 0,01 bis 50 %, bevorzugt 0,5 bis 30%, besonders bevorzugt 3 bis 15% der Cellulose-Masse, durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Inkubation in Anwesenheit einer geeigneten Konzentration von Bioziden zur Verhinderung des Wachstums von Mikroorganismen und Pilzen durchgeführt wird.

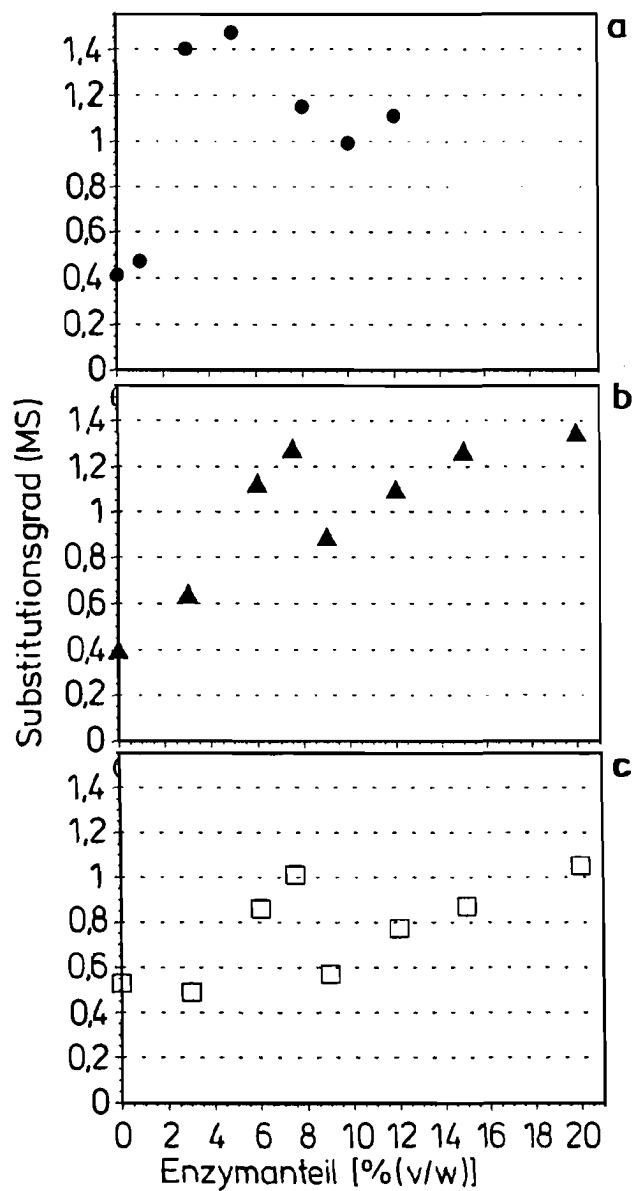
- 1/4 -

Fig. 1**Fig. 2**

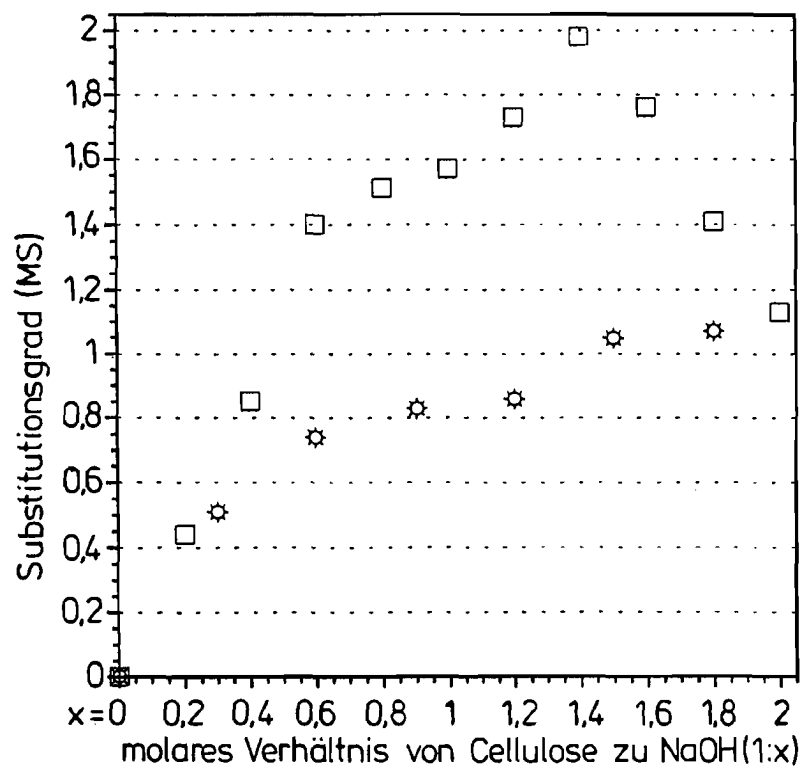
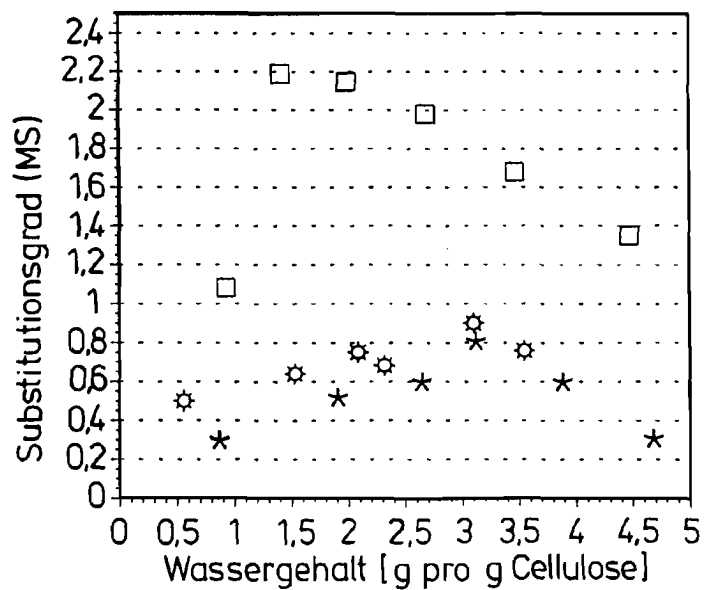
- 2/4 -

Fig. 3**Fig. 4**

- 3/4 -

Fig. 5

- 4 / 4 -

Fig. 6**Fig. 7**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B1/06 C08B11/08

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 44 40 245 C (THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG) 8 February 1996 cited in the application see page 2, line 12 - line 56 ---	1-6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 45 (C-48), 25 March 1981 & JP 55 165901 A (BAIORISAAC CENTER KK), 24 December 1980 & DATABASE WPI Week 8109 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 14804D --- -/--	1-6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 1998

Date of mailing of the international search report

04/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/03907

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 97, no. 7, 31 July 1997 & JP 09 065890 A (SHOWA DENKO KK), 11 March 1997 & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 21, 26 May 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 276439, see abstract ---	1-6
A	J.PULS ET AL.: "Reaktionen isolierter Cellulasen, Hemicellulasen und Ligninasen an Faserstoffen und isolierten Holzkomponenten." PAPIER, DAS., vol. 47, no. 12, 1993, pages 719-728, XP002081603 DARMSTADT DE ---	
A	KARL BREDERECK ET AL.: "Die Behandlung von Baumwolle und Cellulose-regeneratfasern mit Cellulase." MELLIAND TEXTILBERICHTE., vol. 76, no. 9, 1995, pages 684-691, XP002081604 HEIDELBERG DE ---	
A	WO 93 17174 A (GENENCOR) 2 September 1993 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4440245	C	08-02-1996	NONE
WO 9317174	A	02-09-1993	US 5352243 A 04-10-1994
			CA 2130910 A 02-09-1993
			DE 69311894 D 07-08-1997
			DE 69311894 T 20-11-1997
			DK 628105 T 22-12-1997
			EP 0628105 A 14-12-1994
			ES 2106328 T 01-11-1997
			JP 7504238 T 11-05-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03907

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08B1/06 C08B11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 44 40 245 C (THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG) 8. Februar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 12 - Zeile 56 ---	1-6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 45 (C-48), 25. März 1981 & JP 55 165901 A (BAIORISAAC CENTER KK), 24. Dezember 1980 & DATABASE WPI Week 8109 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 14804D --- -/-	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Oktober 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03907

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 97, no. 7, 31. Juli 1997 & JP 09 065890 A (SHOWA DENKO KK), 11. März 1997 & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 21, 26. Mai 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 276439, siehe Zusammenfassung ---	1-6
A	J.PULS ET AL.: "Reaktionen isolierter Cellulasen, Hemicellulasen und Ligninasen an Faserstoffen und isolierten Holzkomponenten." PAPIER, DAS., Bd. 47, Nr. 12, 1993, Seiten 719-728, XP002081603 DARMSTADT DE ---	
A	KARL BREDERECK ET AL.: "Die Behandlung von Baumwolle und Cellulose-regeneratfasern mit Cellulase." MELLIAND TEXTILBERICHTE., Bd. 76, Nr. 9, 1995, Seiten 684-691, XP002081604 HEIDELBERG DE ---	
A	WO 93 17174 A (GENENCOR) 2. September 1993 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03907

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4440245 C	08-02-1996	KEINE	
WO 9317174 A	02-09-1993	US 5352243 A	04-10-1994
		CA 2130910 A	02-09-1993
		DE 69311894 D	07-08-1997
		DE 69311894 T	20-11-1997
		DK 628105 T	22-12-1997
		EP 0628105 A	14-12-1994
		ES 2106328 T	01-11-1997
		JP 7504238 T	11-05-1995